

Síntesis de Zeolitas (Silicalita-1) sobre Sustratos Modificados Mediante Ablación Láser

/ JAVIER PÉREZ CARVAJAL (1), LAURA QUIJANO GAUDES (1), RUTH LAHOZ ESPINOSA (3), ESTER MATEO GONZÁLEZ (4), XERMAN DE LA FUENTE LEIS (3), JOAQUÍN CORONAS CERESUELA (1,2*).

(1) Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza.

(2) Instituto de Nanociencia de Aragón

(3) Laboratorio de Procesado de Materiales por Láser. Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón. CSIC. Universidad de Zaragoza. c/María de Luna, 3 50008 Zaragoza (España)

(4) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)

INTRODUCCIÓN.

En la actualidad las zeolitas y materiales relacionados con éstas engloban a diferentes sólidos porosos con una gran diversidad estructural y química, tales como las propias zeolitas, AIPOs, SAPOs, titanosilicatos, ciertos materiales mesoporosos, etc. Todos ellos tienen en común poseer una estructura regular y, en la mayoría de los casos, cristalina. Este conjunto de sustancias con características comunes ha permitido ampliar las aplicaciones propuestas para las zeolitas y materiales relacionados más allá de los tradicionales usos como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos (Barrer, 1950). Hoy en día las zeolitas y materiales relacionados tienen importantes aplicaciones industriales, en áreas que van desde la microelectrónica hasta los diagnósticos médicos (Davis, 2002).

En el presente trabajo, se ha estudiado la zeolita silicalita-1 (con la estructura tipo MFI). Dicha zeolita es una de las más estudiadas (Singh y Dutta, 2003), debido a su tamaño de poro medio (0,55 nm, interesante en aplicaciones industriales relacionadas con la petroquímica), su preparación relativamente fácil y sus propiedades de estabilidad térmica y química. La estructura tipo MFI, cuya fórmula es $[Al_nSi_{96-n}O_{192}](H_2O)_{16}$ donde $n < 27$, puede describirse como un sistema tridimensional con dos tipos de canales (Fig. 1): canales rectos con sección prácticamente circular (0,56 x 0,53 nm) a lo largo de la dirección cristalográfica *b* y canales sinusoidales de sección elíptica (0,55 x 0,51 nm) a lo largo de la dirección cristalográfica *a*. En la figura 1 se muestra además el típico hábito

prismático hexagonal que presentan los cristales de silicalita-1.

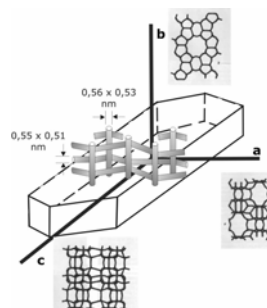


fig 1. Esquema de un cristal con estructura tipo MFI indicando: las redes de canales y el típico hábito cristalino de los cristales de silicalita-1.

Estos materiales zeolíticos se preparan por cristalización hidrotérmica, proceso heterogéneo muy estudiado, pero a día de hoy no comprendido en su totalidad y sujeto a cierta controversia, en parte por la dificultad de separar las etapas de nucleación y crecimiento cristalino (Cundy y Cox, 2005).

Hasta ahora, la utilización del láser en este tipo de aplicaciones se dedicaba únicamente a caracterizar las zeolitas, y no a favorecer o directamente generar su síntesis. Su intervención radica fundamentalmente en su procesado o en la preparación de artefactos zeolíticos (Muñoz y cols., 1999; Nichols y cols., 2006).

OBJETIVO.

En este trabajo se pretende llevar a cabo la síntesis de silicalita-1 sobre distintos materiales tratados o activados por láser. Estos materiales pueden ser soportes planos de acero inoxidable que eventualmente pueden llegar incluso a perforarse (Mateo y cols., 2004 y 2007).

METODOLOGÍA.

Se trabaja sobre láminas de acero a modo de soporte. Las láminas pueden ser microperforadas por el propio láser de Nd:YAG utilizado. El soporte se sitúa horizontalmente a una altura adecuada para irradiación con el láser.

El método experimental a seguir en este trabajo sigue las pautas generales que se exponen a continuación:

- Preparación de los geles para la síntesis hidrotérmica de las zeolitas.
- Elección de los parámetros del láser.
- Activación del soporte precursor mediante ablación láser.
- Caracterización de los productos obtenidos sobre el soporte previamente activado por láser.

En este trabajo para llevar a cabo la síntesis de silicalita-1, se ha trabajado con tres geles con distintas diluciones para conocer cómo influye esta sobre la síntesis del sistema cristalino. Los reactivos utilizados son: tetraetilortosilicato (TEOS, 98% de pureza, Aldrich®) como fuente de silicio, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 1 M en agua, Aldrich®) como agente estructurante y agua destilada. En la tabla 1 se recogen las composiciones molares de estos geles. El envejecimiento de los geles se realiza a temperatura ambiente durante cuatro horas, tiempo suficiente para que se produzca la hidrólisis del TEOS y se resorba de la disolución el subproducto etanol.

Gel	TEOS	TPAOH	H ₂ O
Gel 1	1	0.3	150
Gel 2	1	0.3	75
Gel 3	1	0.3	25

Tabla 1. Composición molar de los geles.

El láser con el que se ha trabajado emite a una longitud de onda de 1064 nm. Se ha medido el espectro de absorción de cada reactivo que forma parte de los geles, así como el espectro de adsorción de la mezcla de los tres reactivos que componen el gel. En base a estos resultados, se concluyó que no existía un solapamiento en las longitudes de onda de emisión del láser y de absorción de los reactivos. Por otra parte, la emisión a una longitud de onda de nm es lo suficientemente potente como para activar de forma eficaz la disolución precursora.

Estos resultados que se acaban de describir se realizaron como pruebas previas a la síntesis de la zeolita sobre los soportes de acero antes mencionados, y serán de utilidad en futuras investigaciones a realizar sobre el sistema antes descrito.

El resto de condiciones relevantes en la operación del láser son una velocidad de barrido entre 900 y 1500 mm/seg, una potencia media de 4 W, frecuencia de repetición de pulso de 4,5 Hz, energía de pulso de 0,8 mJ, fluencia 1,3 MJ/mm², irradiancia de 3,14 GW/mm², intensidad de 10 A y un espaciado entre 200 y 1200 µm. Por otro lado, la síntesis hidrotermal de la zeolita se lleva a cabo a 200 °C y 24 horas en un autoclave de acero inoxidable recubierto por teflón, que se calienta en una estufa de convección forzada.

Condiciones de Trabajo sobre el gel precursor

A) Irradiancia

Es conocido que las variaciones en los valores de irradiancia o densidad de energía de la emisión del láser influyen en la velocidad de una reacción (Lahoz, 2006). Se pretende en este trabajo poner de manifiesto este hecho en la activación del soporte para la síntesis de la silicalita-1, por lo tanto, se operará con el láser en un rango conocido de intensidades.

B) Tiempo de Irradiación.

El crecimiento cristalino de la silicalita-1, así como de cualquier otro material zeolítico es debido a un control cinético

de las reacciones hidrotermales (Cundy y Cox, 2005). Por lo que es interesante realizar el estudio cinético de la síntesis de zeolitas a tiempos variables para conseguir observar la evolución de las reacciones por activación con láser llevadas a cabo sobre el soporte de acero.

Para llevar a cabo este punto se ha fijado la intensidad del láser y el tratamiento se realizará a intervalos de tiempo variables.

C) Condiciones Mecánicas.

Un fenómeno asociado al envejecimiento de la mezcla precursora a temperatura ambiente es el aumento de la velocidad de nucleación, mientras que la velocidad de crecimiento es insignificante. Como consecuencia, el envejecimiento de la disolución precursora influye notablemente en el curso de cristalización zeolítica, acortando el periodo de inducción y acelerando la cristalización (Ding y cols., 2006). Además, si el envejecimiento se prolonga pueden llegar a detectarse partículas subcoloidales, pero con cristalinidad evidente, incluso a temperatura ambiente (Davis y cols., 2006)

Caracterización.

La caracterización posterior a la síntesis consiste en determinar la cristalinidad (por difracción de rayos X) y el tamaño de las partículas sintetizadas en el seno de los geles activados por láser, mediante espectroscopia de correlación fotónica, y completar el estudio con microscopías de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), así como con caracterización en el infrarrojo cercano y en el visible-ultravioleta.

DISCUSIÓN.

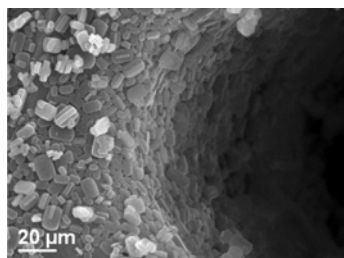


fig 2. Crecimiento cristalino en el interior de un microporo. Imagen tomada mediante microscopía electrónica de barrido.

En la figura 2 se pueden identificar cristales de silicalita-1 crecidos sobre un soporte activado (perforado) con láser en las condiciones antes descritas.

Seleccionando los parámetros de síntesis hidrotermal es posible hacer que el crecimiento de la zeolita se produzca exclusivamente en las partes activadas del soporte, donde la ablación, en condiciones controladas y como cabía esperar, ha sido tan intensa que se ha producido su perforación. En otros lugares, como superficies no atacadas por el láser, o el seno de la disolución, no se habría producido la cristalización de la zeolita.

AGRADECIMIENTOS.

Se agradece la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia a través de una acción complementaria ligada del programa Explora Ingenio 2010 (MAT2007-29254-E).

REFERENCIAS.

- Barrer, R.M. (1950). Ion exchange and ion sieve processes in crystalline zeolites. *J. Chem. Soc.*, 2342-2350
- Cundy, C. S, Cox, P. A. (2005). *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism.* *Micropor. Mesopor. Mater.*, **82**, 1-78.
- Davis, M. E. (2002). *Ordered porous materials for emerging applications.* *Nature*, **417**, 813-821.
- Ding, L. H. LH; Zheng, Y; Zhang, ZS, Ring ZN, Cheng ZL (2006). *Effect of agitation on the synthesis of zeolite beta and its synthesis mechanism in absence of alkali cations.* *Micropor. Mesopor. Mater.*, **94**, (1-3), 1-8.
- Lahoz, R (2006). *Ablación por laser de materiales inorgánicos metálicos.* Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza.
- Mateo E, Lahoz R, de la Fuente GF, Paniagua A, Coronas J, Santamaría J (2004) *Preparation of Silicalite-1 micromembranes on laser-perforated stainless steel sheet.s.* *Chem. Mater*, **16**, 4847-4851.
- Mateo E, Lahoz R, de la Fuente GF, Paniagua A, Coronas J, Santamaría J (2007) *Growth of silicalite-1 by a method involving separation of reactants;* *Chem. Mater*; **19**, 594-599.
- Muñoz, T., Balkus, J. K. (1999). *Preparation of oriented UTS-1 membranes via pulsed laser ablation.* *J. Am. Chem. Soc.* **121**
- Nichols, W. T., Kodaira, T., Sasaki, Y., Shimizu, Y., Sasaki, T., Koshizaki, N. (2006). *Zeolite LTA nanoparticles prepared by laser-induced fracture of zeolite microcrystals.* *J. Phys. Chem B*; **110**, 83-89.
- Davis, TM, Drews TO, Ramanan H, Dong JS, Schnablegger H, Katsoulakis MA, Kokkoli E, McCormick AV, Penn RL, Tsapatsis M. (2006); *Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals.* *Nature Material*; **5**, 400-408.
- Singh, P. S, Dutta, P. K (2003). *A case study of zeolite synthesis.* *Handbook of zeolite science and technology.* Ed. Auerbach, S. M., Dutta, P. K ; Marcel Dekker Inc. 21-63.